

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-237584
(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl. B01J 20/18
B01D 53/72

(21)Application number : 11-045987 (71)Applicant : TOSOH CORP
(22)Date of filing : 24.02.1999 (72)Inventor : OGAWA HIROSHI
ITO YUKIO
NAKANO MASAO
ITABASHI KEIJI

(54) HYDROCARBON ADSORBENT AND METHOD FOR ADSORBING AND REMOVING HYDROCARBON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the lower hydrocarbon adsorbing ability of an adsorbent that purifies hydrocarbons contained in the air or in exhaust gas discharged from an internal combustion engine by forming the adsorbent from a zeolite having a heulandite structure.

SOLUTION: The hydrocarbon adsorbent is prepared from a zeolite having a heulandite structure (HEU) and this adsorbent is brought into contact with a gaseous phase containing hydrocarbons such as exhaust gas to purify the gaseous phase. The HEU has a composition of the formula $xM_2/nO.Al_2O_3.ySiO_2.zH_2O$ and is obtained as natural and synthetic products. In the formula, (n) is the valence of the cation M, (x) is 0-2.5, (y) is ≥7 and (z) is ≥0. The molar ratio of SiO₂ to Al₂O₃ in the HEU is not particularly limited but is preferably ≥10. The HEU may be produced by dispersing a source of silica and a source of alumina in an alkali solution and carrying out hydrothermal synthesis in a static state and/or under stirring.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-237584

(P 2000-237584 A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000. 9. 5)

(51) Int. C1. 7

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

B 0 1 J 20/18

B 0 1 J 20/18

B 4D002

B 0 1 D 53/72

B 0 1 D 53/34

1 2 0 D 4G066

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-45987

(71) 出願人 000003300

東ソ一株式会社

(22) 出願日 平成11年2月24日(1999. 2. 24)

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 小川 宏

山口県新南陽市政所4丁目10-3

(72) 発明者 伊藤 雪夫

山口県下松市東陽5丁目10番12号

(72) 発明者 中野 雅雄

山口県光市虹ヶ丘7丁目6番12号

(72) 発明者 板橋 慶治

山口県新南陽市川崎1丁目2番7号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化水素の吸着剤及び炭化水素の吸着除去方法

(57) 【要約】

【課題】炭化水素、特に低級炭化水素の吸着能が高い吸着剤、及びその吸着剤を用いてガス中に含有される炭化水素を吸着除去する方法を提供する。

【解決手段】ヒューランダイト構造を有するゼオライトから構成される炭化水素吸着剤を、炭化水素を含有する気相に接触させ、含有される炭化水素を吸着除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ヒューランダイト構造を有するゼオライトから構成されることを特徴とする炭化水素の吸着剤。

【請求項2】請求項1記載の吸着剤を、炭化水素を含有する気相に接触させることを特徴する炭化水素の吸着除去方法。

【請求項3】吸着除去される炭化水素がメタン、エタン、エチレンの中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴する請求項2記載の炭化水素の吸着除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガス中、例えば大気または内燃機関より排出される排ガス中に含まれる炭化水素を浄化する吸着剤、炭化水素の吸着除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出される炭化水素を含有する排ガス浄化において、三元触媒を用いて、排ガスと接触させる方法が実用化されている。上記三元触媒の排ガス浄化能は300℃以上で発現することが知られている。このため、エンジン始動時の排ガス温度が低い場合、排ガス中の炭化水素濃度が高いことに加えて、三元触媒が作動する温度に達していないため、炭化水素は浄化されずにそのまま排出される。

【0003】低温時の排ガスからの炭化水素の浄化に対し、特開平2-135126号公報では炭化水素を吸着浄化することを目的として、Y型ゼオライト及びモルデナイトのゼオライトをコートしたモノリス担体の一部に1種以上の金属を担持した炭化水素の吸着剤を用いた排ガス浄化装置が提案されている。この他にもゼオライトを構成成分とした炭化水素の吸着剤が数多く提案されている。例えば、特開平6-126265号公報ではAgを担持した分子篩、特開平6-312132号公報ではAg及びAgとCo, Ni, Cr, Fe, Mn, Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Vからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属を含有したゼオライト、特開平8-99033号公報ではAgと周期律表のIIIB族の金属でイオン交換されたゼオライト、特開平6-210165号公報ではPdとゼオライトから構成される吸着剤、特開平6-210163号公報ではCu及びCuとCo, Ni, Cr, Fe, Mn, Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Vからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属でイオン交換したZSM-5ゼオライト、特開平5-31359号公報ではSiO₂/Al₂O₃モル比が4.0以上のゼオライトが提案されている。

【0004】これらの吸着剤を用いた炭化水素の吸着除去方法は、いずれもが排ガス中に含まれる炭化水素をエンジン始動時の低温域で吸着剤に一旦吸着せしめてお

き、且つ排ガス浄化触媒が作動する温度以上で吸着剤から脱離した炭化水素を触媒浄化しようとするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、炭化水素の排出による環境汚染の問題が注目され、炭化水素の排出抑制技術の向上が望まれている。例えば自動車等の内燃機関から排出される排ガスには、数多くの種類の炭化水素が混在するため、炭化水素の種類に応じた吸着剤が必要である。しかしながら、上記の従来技術においては、低級炭化水素の吸着特性に関する検討が不十分であり、従来技術に開示されている吸着剤では低級炭化水素の吸着特性が十分でなかった。

【0006】本発明の目的は、炭化水素、特に低級炭化水素の吸着能が高い吸着剤、及びその吸着剤を用いてガス中に含有される炭化水素を吸着除去する方法を提供するところにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこれらの状況に鑑み、炭化水素特に低級炭化水素の吸着特性を鋭意検討した結果、これまでに開示された炭化水素の吸着剤に比べて、ヒューランダイト構造を有するゼオライト（以下、HEUと略記）から構成される吸着剤が低級炭化水素の吸着特性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、HEUから構成されることを特徴とする炭化水素の吸着剤である。また本発明は、その吸着剤を、炭化水素を含有する気相に接触させることを特徴とする、炭化水素の吸着除去方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の吸着剤は、HEUで構成されていることが必須である。本発明に係るゼオライトは、
 $x \text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$

（但し、nは陽イオンMの原子価、xは0～2.5の範囲の数、yは7以上の数、zは0以上の数である）の組成を有し、天然品及び合成品として得られる。その構造に関しては例えば、R. von Ballmoos and J. B. Higgins, COLLECTION OF SIMULATED XRD POWDER

PATTERNS FOR ZEOLITES as special issue of ZEOLITES (1990), 10(5), 414Sに記載されており、表1の様なX線回折パターンを有する構造として定義されている。

【0010】

【表1】

d値	相対強度
1.1. 94	4
8. 98	100
7. 99	62
6. 87	6
6. 79	17
6. 69	3
5. 97	12
5. 26	12
5. 16	33
4. 66	22
4. 37	8
4. 00	64
3. 99	37
3. 98	57
3. 93	24
3. 91	32
3. 56	33
3. 43	55
3. 40	20
3. 34	21
3. 18	49
3. 13	38
3. 09	25
3. 01	16
2. 99	46
2. 98	31
2. 97	14
2. 82	48
2. 81	15
2. 74	12
2. 73	14

【0011】本発明の吸着剤を構成するHEUのSiO₂/Al₂O₃モル比は、特に限定されないが、好ましくは8以上であり、更に好ましくは10以上である。

【0012】HEUの製造方法については特に限定されず、例えばシリカ源、アルミナ源をアルカリ溶液中に分散させ、静置及び／または攪拌下での水熱合成法により得る公知の方法を採用することができる。

【0013】HEUは、天然品及び合成品及び／またはそのか焼品を用いることができるが、HEU中のNa等のイオンをアンモニウム塩あるいは鉱酸等で処理し、アンモニウム型あるいはH型として用いることもできる。か焼は300～1000℃で行なうことができる。

【0014】本発明の炭化水素吸着剤は、上記のHEUに金属及び／または金属イオンが含有されていても良い。HEUに含有させる金属及び／または金属イオンとしては、例えばIA, IIA, IIIA, VIA, VIIA, VIIIA, IVA, VIIII, IB, IIIB, VIIIB, IVB族の金属及び／または金属イオンが挙げられ、1種または2種以上の金属及び／または金属イオンを含有させることができる。金属及び／または金属イオンの含有量は、炭化水素の吸着性能を十分に高めるために適宜設定されるものであり、特に限定されない。

【0015】金属及び／または金属イオンを含有させる

方法としては、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、イオン交換法、含浸担持法、蒸発乾固法、浸漬法、固相交換法、物理混合法等を採用することができる。金属及び／または金属イオンの含有に用いる塩としては、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、蔴酸塩、塩化物あるいはアンミン錯塩等の可溶性の塩が好適に用いられる。

【0016】本発明の吸着剤は、シリカ、アルミナ及び粘土鉱物等のバインダーと混合し成型して使用することもできる。粘土鉱物としては、カオリン、アタパルガイト、モンモリロナイト、ペントナイト、アロフェン、セピオライト等を挙げることができる。また、コージエライト製あるいは金属製のハニカム状基材に本発明の吸着剤をウォッシュコートして使用することもできる。更に、本発明の吸着剤を、他の吸着剤と混合及び／または分離した状態で組み合わせて使用することもできる。

【0017】以上の様にして、本発明の炭化水素吸着剤を製造することができる。

【0018】本発明の吸着剤に炭化水素を含むガスを接触させることにより、炭化水素の吸着除去を行なうこと 20 ができる。このガスには特に制限はなく、具体的には大気、排気ガスなど炭化水素を含んでいるガスが例示される。また、炭化水素以外に、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、酸素、窒素、窒素酸化物、硫黄酸化物、水が含まれている場合にも有効である。

【0019】本発明で吸着除去の対象とする炭化水素種は特に限定されるものではないが、低級炭化水素、特に炭素数1あるいは2のメタン、エタン、エチレンの吸着除去に対して、より有効である。

【0020】ガス中の炭化水素の濃度は特に限定され 30 ず、メタン換算で0.001～5体積%が良く、より好ましくは0.005～3体積%である。炭化水素以外の各成分の濃度についても特に限定されず、例えばCO=0～1体積%、CO₂=0～10体積%、O₂=0～20体積%、窒素酸化物=0～1体積%、硫黄酸化物=0～0.05体積%、H₂O=0～15体積%で良い。

【0021】炭化水素を吸着除去する際の空間速度、吸着温度は、使用状況に応じて適宜設定することができる。一般的には、空間速度が100～500000hr⁻¹、吸着温度が-30～250℃で十分である。

【0022】

【実施例】以下、実施例において本発明を更に詳細に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0023】<実施例1>吸着剤1の調製

水酸化ナトリウム(NaOH 99重量%)と水酸化カリウム(KOH 85重量%)と水酸化アルミニウム(AI(OH)₃ 99.6重量%)の混合物を純水に加熱溶解した後、純水を加え、次いでホワイトカーボン(日本シリカ工業製ニップシールVN-3, SiO₂ 88重量%)を加えて以下のモル組成比の原料混合物を

調製した。

【0024】 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$

$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.4$

$K/(K+\text{Na}) = 0.5$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.5$

(OHのモル数は水酸化ナトリウムのモル数と水酸化カリウムのモル数の合計)

この混合物を容量5000mLのオートクレーブに入れ、回転速度50rpmで攪拌しながら150℃で14時間の水熱合成を行なった。冷却後、固形分を分離し、十分水洗した後、110℃で一晩乾燥した。

【0025】洗浄、乾燥後の生成物をICP発光分析で調べたところ、以下の組成を有していた。

【0026】 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$

$K/(K+\text{Na}) = 0.81$

$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$

また生成物の結晶構造をXRD分析により分析したところ、表1に示したものと同等のX線回折図が得られ、HEUであることを確認した。

【0027】この得られたHEU；40gを、 NH_4Cl ；18.0gを溶解した塩化アンモニウム水溶液中に添加し、60℃で20時間のイオン交換操作を行なった。このイオン交換操作を2回繰り返した後、固液分離し、C1イオンが検出できなくなるまで純水で洗浄し、110℃で20時間乾燥してアンモニウム型HEUを得た。このアンモニウム型HEUを、500℃1時間空气中で焼成して、吸着剤1を得た。

【0028】<比較例1>比較吸着剤1の調製

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4.0の東ソー製ZSM-5型構造のゼオライト（商品名：HSZ-840NA A）；40gを、 NH_4Cl ；18.0gを溶解した塩化アンモニウム水溶液中に添加し、60℃で20時間のイオン交換操作を行なった。このイオン交換操作を2回繰り返した後、固液分離し、C1イオンが検出できなくなるまで純水で洗浄し、110℃で20時間乾燥してアンモニウム型ZSM-5ゼオライトを得た。このアンモニウム型ZSM-5を、500℃1時間空气中で焼成して、比較吸着剤1を得た。

【0029】<比較例2>比較吸着剤2の調製

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.7の東ソー製フェリエライト構造のゼオライト（商品名：HSZ-720KO A）を用いたこと以外は、比較例1と同様な操作を行なって比較吸着剤2を得た。

【0030】<比較例3>比較吸着剤3の調製

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.6の東ソー製モルデナイト構造のゼオライト（商品名：HSZ-660HOA）を用いたこと以外は、比較例1と同様な操作を行なって比較吸着剤3を得た。

【0031】<比較例4>比較吸着剤4の調製

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.6の東ソー製β型構造の

ゼオライト（商品名：HSZ-930NHA）を空气中600℃で焼成した後、比較例1と同様な操作を行なつて比較吸着剤4を得た。

【0032】<炭化水素の吸着除去試験I>吸着剤1及び比較吸着剤1～4について、各々0.1gを石英ガラス製の常圧固定床流通式反応管に充填し、炭化水素の吸着実験に供した。前処理として、空気を500cc/min流通させながら、20℃/minの昇温速度で500℃まで加熱し、500℃で1時間保持した。室温まで冷却し、Heガスで完全に置換した後に、表2の組成のモデル排ガスを室温下、ガス流速100cc/minで吸着剤に1時間接触させた。この時の空間速度（体積基準）は30000hr⁻¹であった。モデル排ガス中のエチレンの吸着剤への吸着が飽和に達したことを確認し、再度Heガスを吸着剤に導入し、気相に残存するエチレンを完全に除去した。続いて、Heガスを500cc/minで流通し、吸着剤を100℃/minで昇温しながら、吸着剤から脱離する炭化水素を水素炎イオン化検出器（FID）を備えたガスクロマトグラフにより、連続的に定量分析し、エチレンの吸着特性を評価した。表3にエチレンの吸着量を示す。

【0033】

【表2】

エチレン	5000ppmC（メタン換算）
H ₂ O	3v01%
N ₂	バランス

【0034】

【表3】

吸着剤	ゼオライト種	エチレン吸着量 mol/g (吸着剤)
吸着剤1	HEU	3.05×10^{-6}
比較吸着剤1	ZSM-5	1.21×10^{-6}
比較吸着剤2	フェリエライト	1.49×10^{-6}
比較吸着剤3	モルデナイト	1.15×10^{-6}
比較吸着剤4	β型	1.11×10^{-6}

【0035】<炭化水素の吸着除去試験II>吸着剤1及び比較吸着剤2について、モデル排ガス中の炭化水素ガスをエチレンからエタンに変えたこと以外は、炭化水素の吸着除去試験Iと同様な操作を行って、エタンの吸着特性を評価した。表4にエタンの吸着量を示す。

【0036】

【表4】

吸着剤	ゼオライト種	エタン吸着量 mol/g (吸着剤)
吸着剤1	HEU	3.70×10^{-5}
比較吸着剤2	フェリエライト	9.60×10^{-7}

7
【0037】表3及び4からも分かるように、本発明の吸着剤は炭化水素の吸着量が多く、これまでに提案されている吸着剤に比して、吸着特性が優れている。

【0038】

* 【発明の効果】本発明の吸着剤は、気相中の炭化水素を効率よく吸着除去でき、特に低級炭化水素、とりわけ炭素数1から2のメタン、エタン、エチレンの吸着除去に対しても有効である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D002 AA40 BA04 CA07 DA45 FA01
4G066 AA13D AA20A AA22A AA62B
AA71B CA51 DA02 DA03
FA14 FA20 FA21 GA01